

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Fibre treatment compsns - contg. quaternised fatty acid tri:ethanolamine ester(s)

Patent Number : DE4243550

International patents classification : D06M-013/463 C07C-219/06 C09K-003/16

• **Abstract :**

DE4243550 C Fibre treatment compsns. contg. quaternised fatty acid triethanolamine esters of formula  $R1CO(OCH_2CH_2)_x-(R_4)-N(+)-(CH_2CH_2O)_zR_3-(CH_2CH_2O)_yR_2$  X- (I) are new. In (I), R1CO = 6-22C acyl; R2 and R3 = H or R1CO; R4 = 1-10C alkyl; x, y and z = 1-30; and X = halide or alkyl sulphate.

Pref. the compsns. contain (I) where R1CO = 16-18C acyl, R2 = H or R1CO, R3 = H, R4 = Me and X = Cl or MeSO<sub>4</sub>.

USE/ADVANTAGE - The compsns. have antistatic, friction-reducing and brightening properties and are useful for treating synthetic (esp. acrylic or polyester) fibres as they emerge from the spinneret. (I) have better biodegradability than conventional quaternised fatty amines, and have good thermal stability and dye compatibility. (Dwg. 0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4243550 C1 19940601 DW1994-20 D06M-013/463 6p \* AP: 1992DE-4243550 19921222

**WO9415011**

A1 19940707 DW1994-28

D06M-013/463 Ger 18p AP: 1993WO-EP03518 19931213 DSNW:  
US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT  
SE

EP-675979 A1 19951011 DW1995-45 D06M-013/463 Ger FD:  
Based on WO9415011 AP: 1993WO-EP03518 19931213; 1994EP-0903762 19931213 DSR: DE ES GB IT

Priority n° : 1992DE-4243550 19921222

Covered countries : 17

Publications count : 3

Cited patents : CH-496138; DE1935499; DE4135115; EP-525271; FR1485159; FR2314288; WO9316157

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BIGORRA L; LOPEZ GOMEZ MD; SOLER  
CODINA A; BIGORRA LLOSAS J; L PEZ MEZ GMD

• **Accession codes :**

Accession N° : 1994-160075 [20]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-073394

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E07 A10-E21

A12-G A12-S05R A12-S05S A12-S05T

E10-A22D F03-C F03-C04 F03-C05

Derwent Classes : A35 E16 F01 F06

• **Update codes :**

Basic update code : 1994-20

Equiv. update code : 1994-28; 1995-45



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :

D06M 13/463

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/15011

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

7. Juli 1994 (07.07.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03518

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. December 1993  
(13.12.93)(30) Prioritätsdaten:  
P 42 43 550.1 22. December 1992 (22.12.92) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL  
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];  
D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIGORRA LLOSAS,  
Joaquim [ES/ES]; Calassanç Duran, 41, esc. E, 4<sup>a</sup> 1<sup>a</sup>,  
E-08203 Sabadell (ES). LÓPEZ GÓMEZ, Maria Dolors  
[ES/ES]; Entença, 15-17, 3<sup>er</sup> 4<sup>a</sup>, E-08015 Barcelona  
(ES). SOLER CODINA, Antoni [ES/ES]; Mas Adey, 83,  
E-08221 Terrassa (ES).(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,  
DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

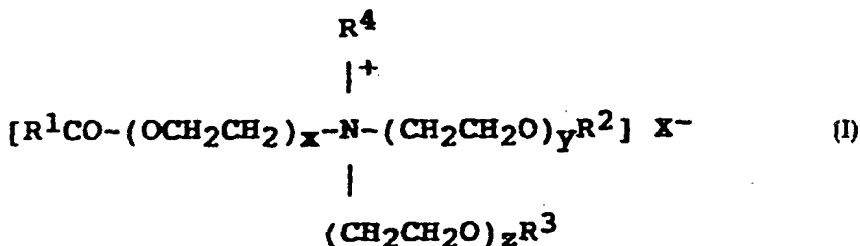
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: FIBRE ADJUVANTS

(54) Bezeichnung: FASERHILFSMITTEL



(57) Abstract

Described are quaternary fatty-acid triethanolamine ester salts of formula (I) in which R<sup>1</sup>CO is an acyl group with 6 to 22 carbon atoms; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, independently of each other, are hydrogen or R<sup>1</sup>CO; R<sup>4</sup> is an alkyl group with 2 to 10 carbon atoms; x, y, and z are 1 or a number from 2 to 30 and X is a halide ion or an alkyl sulphate. Such salts are suitable for use in the preparation of adjuvants for synthetic fibres.

(57) Zusammenfassung

Quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze der Formel (I), in der R<sup>1</sup>CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R<sup>1</sup>CO, R<sup>4</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, x, y und z für 1 oder Zahlen von 2 bis 30 und X für ein Halogenid oder Alkylsulfat steht, eignen sich für die Herstellung von Hilfsmitteln für synthetische Fasern.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Faserhilfsmittel

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Hilfsmittel für synthetische Fasern, die einen Gehalt an quaternierten Fettsäure-triethanolamin-ester-Salzen aufweisen sowie die Verwendung dieser Salze zur Herstellung der genannten Mittel.

### Stand der Technik

Synthetische Fasern werden nach dem Filamentbildungsprozeß mit Präparationsmitteln versehen, die für ihre Weiterverarbeitung unentbehrlich sind. Diese sogenannten "Spinnpräparationen" setzen die elektrostatische Aufladung sowohl zwischen den Filamenten untereinander, als auch zwischen den Filamenten und den Führungselementen der Spinnmaschinen herab [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, Bd. 23, S.7-9, Verlag Chemie, Weinheim, 1983)].

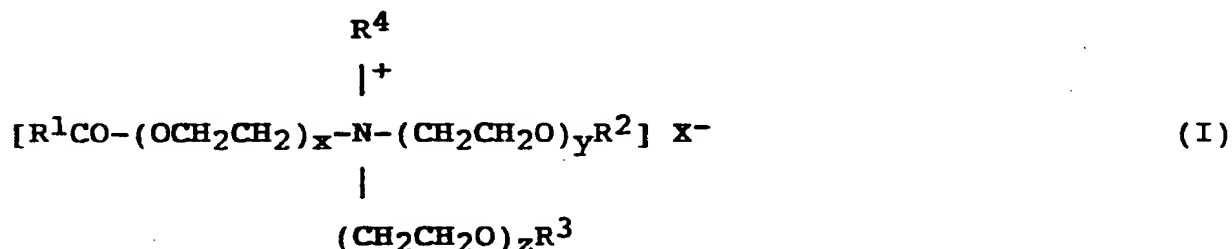
Neben der Glätte und dem Fadenschluß werden von den Faserherstellern in der Regel noch weitere Anforderungen an Spinnpräparationen gestellt, von denen die Verminderung der Reibung, die Avivage der Faserfilamente sowie die Verträglichkeit mit

Farbstoffen die wichtigsten sind. Neben den genannten Anforderungen müssen Spinnpräparationen temperaturbeständig und nicht korrosiv, von der Faser leicht zu entfernen und physiologisch unbedenklich sein. Üblicherweise werden für diesen Zweck kationische Tenside, insbesondere vom Typ der quaternierten Fettamine eingesetzt. Diese zeigen jedoch den Nachteil einer nicht in allen Fällen zufriedenstellenden biologischen Abbaubarkeit.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, neue Hilfsmittel für die Herstellung von synthetischen Fasern zur Verfügung zu stellen, die über eine verbesserte biologische Abbaubarkeit verfügen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Faserhilfsmittel, die als Wirkkomponente quaternierte Fettsäure-triethanolaminester-Salze der Formel (I) enthalten,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

- 3 -

x, y und z für 1 oder Zahlen von 2 bis 30 und X für ein Halogenid oder Alkylsulfat steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze die elektrostatische Aufladung von synthetischen Fasern herabsetzen. Sie besitzen ferner gegenüber Fasern avivierende Eigenschaften, sind hochtemperaturstabil, biologisch leicht abbaubar und physiologisch unbedenklich.

#### Herstellung der Ausgangsstoffe

Bei den quaternierten Fettsäure-triethanolaminester-Salzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung, wie es in der Internationalen Patentanmeldung WO 91/1295 (Henkel) beschrieben wird, besteht darin, Fettsäuren in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Triethanolamin zu verestern und das technische Fettsäureestergemisch, das Mono-, Di- und Triester enthält, anschließend mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat zu quaternieren.

Die entsprechenden polyglycolethergruppenhaltigen, d. h. ethoxylierten quarternierten Fettsäure-triethanolaminester-Salze sind Gegenstand einer bisher unveröffentlichten Anmeldung der Anmelderin. Zu ihrer Herstellung kann man von ethoxyliertem Triethanolamin ausgehen, welches dann in wiederum bekannter Weise verestert und quaterniert wird. Üblicherweise setzt man in diesem Fall Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bis

30, vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an Triethanolamin in die Veresterung ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden für die Herstellung der Antistatikmittel quaternierte Fettsäure-triethanolaminester-Salze verwendet, zu deren Herstellung Fettsäure und Triethanolamin bzw. Triethanolaminethoxylat im molaren Verhältnis von 1,2 : 1 bis 2,1 : 1, vorzugsweise 1,64 : 1 bis 1,92 : 1 eingesetzt worden sind.

#### Faserhilfsmittel

Faserhilfsmittel mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften werden erhalten, wenn man quaternierte Fettsäure-triethanolaminester-Salze nach Formel (I) einsetzt, in der

- a)  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl,  $x$ ,  $y$  und  $z$  jeweils für 1 und  $X$  für Chlorid oder Methylsulfat steht;
- b)  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl,  $x$ ,  $y$  und  $z$  für Zahlen von 2 bis 30 und  $X$  für Chlorid oder Methylsulfat steht;
- c)  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für  $R^1CO$ ,  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl,  $x$ ,  $y$  und  $z$  jeweils für 1 und  $X$  für Chlorid oder Methylsulfat steht und/oder



- d)  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für  $R^1CO$ ,  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl, x, y und z für Zahlen von 2 bis 30 und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Quaternierte Fettsäure-triethanolaminester-Salze vermindern die elektrostatische Aufladung bei Fasern und setzen die Reibung zwischen den Filamenten herab. Sie besitzen avivierende Eigenschaften, sind temperaturstabil und biologisch leicht abbaubar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der quaternierten Fettsäure-triethanolaminester-Salze zur Herstellung von Spinnpräparationen und Avivagemittel für synthetische Fasern, insbesondere Acryl- und Polyesterfasern.

Wie in der Textilindustrie üblich, werden die Spinnpräparationen bzw. Avivagemittel in Form wässriger Dispersionen auf die synthetischen Fasern unmittelbar nach Austritt aus der Spinndüse appliziert. Die Mittel, die eine Temperatur zwischen 18 und 60°C haben, werden z. B. von Auftragwalzen oder Dosierpumpen über geeignete Applikatoren aufgebracht. Bevorzugt werden die Mittel in Form ihrer wässrigen Dispersionen eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 3 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% aufweisen und neben den quaternierten Fettsäure-triethanolaminester-Salzen noch weitere übliche Inhaltsstoffe, wie beispielsweise synthetische Esteröle, Sorbitanester, Silicone, Polyether, Phosphorsäureester, Fett-

- 6 -

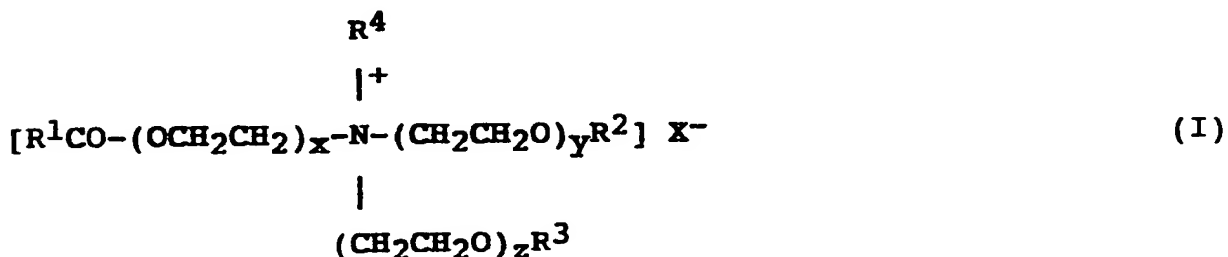
säurealkanolamine, ethoxylierte Fettsäuren sowie Blockpolymere des Ethylen- und Propylenoxids ("Pluronic-Typen") und dergleichen aufweisen können. Der Anteil der quaternierten Fettsäure-triethanolaminester-Salze an den Mitteln kann dabei 1 bis 100, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt - betragen.

Die Auftragsmenge der Spinnpräparationen bzw. Avivagemittel in Form ihrer wäßrigen Dispersionen liegt in dem für die Faserindustrie üblichen Bereich zwischen 0,1 und 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% - bezogen auf das Gewicht der Fasern.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Auf Polyesterfilamente wurde eine 15 gew.-%ige Spinnfaserpräparation eines Esterquats der Formel (I) gemäß Tab.1 in Wasser aufgetragen (Ölaufgabe 0,35 Gew.-%).

Tab.1: Esterquats

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> CO	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	(x+y+z)
1	C <sub>16/18</sub> <sup>a)</sup>	C <sub>16/18</sub> <sup>a)</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	4
2	C <sub>12/18</sub> <sup>b)</sup>	C <sub>12/18</sub> <sup>b)</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	3
3	C <sub>16/18</sub> <sup>a)</sup>	C <sub>16/18</sub> <sup>a)</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	3
4	C <sub>16/18</sub> <sup>c)</sup>	C <sub>16/18</sub> <sup>c)</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	3
5	C <sub>16/18</sub> <sup>d)</sup>	C <sub>16/18</sub> <sup>d)</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	3

Legende: a) Basis Talgfettsäure, ungehärtet

b) Basis Kokosfettsäure, ungehärtet

c) Basis Talgfettsäure, gehärtet

d) Basis Talgfettsäure, 50 % gehärtet

Im Fall der Esterquats gemäß Bsp.1, 2 und 3 betrug das Fettsäure : Triethanolaminverhältnis 1,9 : 1, im Fall Bsp.3 1,4 : 1 und im Fall Bsp.5 1,2 : 1.

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- dynamische Reibungskoeffizienten gegen Faden bei einer Geschwindigkeit von 8 mm/min, gemessen am Rothschild F-Meter (Klima 20°C, 65 % relative Feuchte);
- dynamische Reibungskoeffizienten gegen Metall bei einer Geschwindigkeit von 20 bzw. 100 m/min, gemessen am Rothschild F-Meter (Klima 20°C, 65 % relative Feuchte).
- elektrostatische Aufladung an Metall bei einer Geschwindigkeit von 100 m/min, 2 min, T = 20°C, gemessen am Statikvoltmeter Rothschild (Klima 20°C, 65 % rel. Feuchte).
- elektrostatische Aufladung an Metall bei einer Geschwindigkeit von 100 m/min, 2 min, T = 150°C, gemessen am Statikvoltmeter Rothschild (Klima 20°C, 65 % rel. Feuchte).
- Farbstoffausblutung (Farbstoff: Kationisch Schwarz)  
visuelle Beurteilung:
  - I = kein Ausbluten
  - II = geringes Ausbluten
  - III = starkes Ausbluten
  - IV = sehr starkes Ausbluten

Die Anwendungsbeispiele sind in Tab.2 zusammengefaßt.

Tab.2: Anwendungsbeispiele

Bsp.	dRK			<u>EA1</u>	<u>EA2</u>	FA
	<u>F1</u>	<u>F2</u>	<u>F3</u>	V	V	
	$\mu$	$\mu$	$\mu$			
1	14	0,198	0,245	0,5	0,5	I
2	16	0,218	0,270	0,5	0,7	II
3	15	0,218	0,247	0,5	0,8	I
4	15	0,205	0,247	1,0	2,0	I
5	16	0,243	0,250	1,0	2,5	I

Legende: dRK = dynamischer Reibungskoeffizient

F1 = dRK gegen Faden (Geschwindigkeit 8 m/min)

F2 = dRK gegen Metall (Geschwindigkeit 20 m/min)

F3 = dRK gegen Metall (Geschwindigkeit 100 m/min)

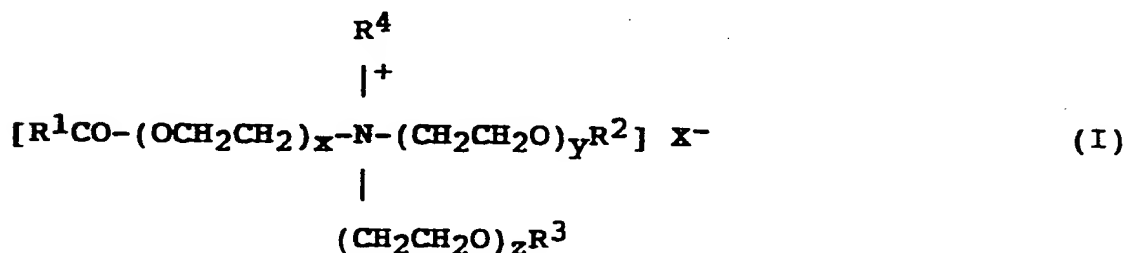
EA1 = Elektrostatische Aufladung ( 20°C)

EA2 = Elektrostatische Aufladung (150°C)

FA = Farbstoffausblutung

Patentansprüche

1. Faserhilfsmittel, enthaltend quaternierte Fettsäure-triethanolaminester-Salze der Formel (I),



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  $x$ ,  $y$  und  $z$  für 1 oder Zahlen von 2 bis 30 und  $\text{X}$  für ein Halogenid oder Alkylsulfat steht.

2. Faserhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{R}^4$  für Methyl,  $x$ ,  $y$  und  $z$  jeweils für 1 und  $\text{X}$  für Chlorid oder Methylsulfat steht.
3. Faserhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{R}^4$  für Methyl,  $x$ ,  $y$  und  $z$  für Zahlen von 2 bis 30 und  $\text{X}$  für Chlorid oder Methylsulfat steht.

4. Faserhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für  $R^1CO$ ,  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl, x, y und z jeweils für 1 und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.
5. Faserhilfsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für  $R^1CO$ ,  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für Methyl, x, y und z für Zahlen von 2 bis 30 und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.
6. Verwendung von quaternierten Fettsäure-triethanolamin-ester-Salzen nach den Ansprüchen 1 bis 5 für die Herstellung von Spinnpräparationen für synthetische Fasern.
7. Verwendung von quaternierten Fettsäure-triethanolamin-ester-Salzen nach den Ansprüchen 1 bis 5 für die Herstellung von Avivagemitteln für synthetische Fasern.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 D06M13/463

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 D06M C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,19 35 499 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 14 January 1971 see the whole document ---	1-7
P,X	DE,A,41 35 115 (TRIGON CHEMIE G.M.B.H.) 29 April 1993 see page 2, line 17 - line 19; claims ---	1-7
P,X	WO,A,93 16157 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 August 1993 see page 10, paragraph 2; claims ---	1-7
P,X	EP,A,0 525 271 (KAO CORPORATION) 3 February 1993 see claims --- -/--	1-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1994

Date of mailing of the international search report

28.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V



## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 314 288 (HENKEL & CIE. G.M.B.H.) 7 January 1977 see claims ---	1
A	CH,A,496 138 (HOECHST AG.) 15 September 1970 see the whole document ---	1
A	FR,A,1 485 159 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 16 June 1967 see claims -----	1-7

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1935499	14-01-71	BE-A- 753296 FR-A- 2054337 NL-A- 7010103	11-01-71 16-04-71 14-01-71
DE-A-4135115	29-04-93	NONE	
WO-A-9316157	19-08-93	DE-A- 4203489	12-08-93
EP-A-0525271	03-02-93	NONE	
FR-A-2314288	07-01-77	DE-A- 2525610 BE-A- 842738 CH-A- 621592 GB-A- 1556176 JP-C- 1278118 JP-A- 51149182 JP-B- 60001431 NL-A- 7605353 US-A- 4136054	13-01-77 09-12-76 13-02-81 21-11-79 29-08-85 21-12-76 14-01-85 13-12-76 23-01-79
CH-A-496138	15-09-70	AT-A- 293332 CH-A- 1780468 DE-A- 1619058 DE-A- 1794068 FR-A- 1593921	15-09-71 29-05-70 28-01-71 18-11-71 01-06-70
FR-A-1485159		BE-A- 683431 CH-B- 482054 CH-A- 954466 DE-A- 1469399 GB-A- 1095847 NL-A- 6607756	30-12-66 30-11-69 12-12-68 02-01-67

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 D06M13/463

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 D06M C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,19 35 499 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 14. Januar 1971 siehe das ganze Dokument ---	1-7
P,X	DE,A,41 35 115 (TRIGON CHEMIE G.M.B.H.) 29. April 1993 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 19; Ansprüche ---	1-7
P,X	WO,A,93 16157 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19. August 1993 siehe Seite 10, Absatz 2; Ansprüche ---	1-7
P,X	EP,A,0 525 271 (KAO CORPORATION) 3. Februar 1993 siehe Ansprüche ---	1-7
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 314 288 (HENKEL & CIE. G.M.B.H.) 7. Januar 1977 siehe Ansprüche ---	1
A	CH,A,496 138 (HOECHST AG.) 15. September 1970 siehe das ganze Dokument ---	1
A	FR,A,1 485 159 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 16. Juni 1967 siehe Ansprüche -----	1-7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1935499	14-01-71	BE-A- 753296	11-01-71
		FR-A- 2054337	16-04-71
		NL-A- 7010103	14-01-71
DE-A-4135115	29-04-93	KEINE	
WO-A-9316157	19-08-93	DE-A- 4203489	12-08-93
EP-A-0525271	03-02-93	KEINE	
FR-A-2314288	07-01-77	DE-A- 2525610	13-01-77
		BE-A- 842738	09-12-76
		CH-A- 621592	13-02-81
		GB-A- 1556176	21-11-79
		JP-C- 1278118	29-08-85
		JP-A- 51149182	21-12-76
		JP-B- 60001431	14-01-85
		NL-A- 7605353	13-12-76
		US-A- 4136054	23-01-79
CH-A-496138	15-09-70	AT-A- 293332	15-09-71
		CH-A- 1780468	29-05-70
		DE-A- 1619058	28-01-71
		DE-A- 1794068	18-11-71
		FR-A- 1593921	01-06-70
FR-A-1485159		BE-A- 683431	30-12-66
		CH-B- 482054	30-11-69
		CH-A- 954466	
		DE-A- 1469399	12-12-68
		GB-A- 1095847	
		NL-A- 6607756	02-01-67

